

Prepn. of solid washing and cleaning compsn. with high bulk wt. - by combining solid anionic surfactant, builder and alkali with liq. mixt. of nonionic tenside and structure breaker e.g. polyethylene glycol

Patent Number : DE4124701

International patents classification : C11D-011/00 C11D-017/06 C11D-001/83 C11D-003/20

• **Abstract :**

DE4124701 A In prepn. of solid washing by combining (a) anionic tensides, builders and alkalis as solid components, and (b) niotensides as liq. components, with simultaneous or later shaping and drying, the niotensides are used in admixture with (c) a structure breaker, in ratio by wt. of (b):(c) of 10:1:1.

(a) The anionic tensides are pref. solids, liqs. or pastes. (b) The niotensides are ethoxylates of 8-20C aliphatic alcohols with 1-15 EO. The tenside content is 20-45 wt.%, pref. 5-40% (8-35%) of anionic tenside and 1-15% (2-10%) of niotenside, in ratio by wt. of anionic:nonionic tenside of at least 1:1 (2-6:1). (c) The structure breaker is polyethylene glycol and/or polypropylene glycol and/or (di)sulphates and/or (di)sulphosuccinates of these.

ADVANTAGE - Dissolution is more rapid at 15-60 deg.C, and processing is simplified (Dwg.0/0)

EP-595946 B A process for the prodn. of solid detergents of high bulk density by combining solid and liq. detergent raw materials with simultaneous or subsequent shaping and opt. drying excluding spray drying, anionic surfactants, builders and alkalis being used as solid constituents and nonionic surfactants being used as liq. constituents, characterised in that, to improve dissolving behaviour and to facilitate incorporation, the liq. nonionic surfactants are used in the form of an intimate mixt. with a structure breaker selected from the gp. of lower polyalkylene glycols derived from linear or branched glycols contg. 2 to 6 carbon atoms, sulphates and disulphates of it, water-soluble salts of mono- and/or disulphosuccinates of lower polyalkylene glycols or mixts of it, adducts of about 20 to 80 moles of ethylene oxide with 1 mole of an aliphatic alcohol essentially contg. 8 to 20 carbon atoms, ethoxylated vicinal internal alkanediols or alkane-1,2-diols contg. 8 to 18 carbon atoms and 4 to 15 moles of ethylene oxide per mole of diol, modified nonionic surfactants contg. a terminal acid group, alkylene glycol monoalkyl ethers corresp. to the general formula RO (CH₂CH₂O)_nH in which R is a gp. contg. 2 to 8 carbon atoms and n is a number of 1 to 8, and water in a ratio by wt. of liq. nonionic surfactant to structure breaker of 10:1 to 1:2. (Dwg.0/0)

• **Publication data :**

Patent Family : DE4124701 A1 19930128 DW1993-05 C11D-011/00 8p * AP: 1991DE-4124701 19910725

WO9302176 A1 19930204 DW1993-07 C11D-017/06

Ger 31p AP: 1992WO-EP01616 19920716 DSNW: JP KR US

DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LU MC NL SE

EP-595946 A1 19940511 DW1994-19 C11D-017/06 Ger FD:

Based on WO9302176 AP: 1992EP-0916049 19920716; 1992WO-

EP01616 19920716 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI

LU MC NL

JP06509369 W 19941020 DW1995-01 C11D-017/06 8p FD:

Based on WO9302176 AP: 1992WO-EP01616 19920716; 1993JP-0502585 19920716

EP-595946 B1 19970312 DW1997-15 C11D-017/06 Ger 13p FD:

Based on WO9302176 AP: 1992EP-0916049 19920716; 1992WO-

EP01616 19920716 DSR: AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL

DE59208196 G 19970417 DW1997-21 C11D-017/06 FD: Based

on EP-595946; Based on WO9302176 AP: 1992DE-5008196

19920716; 1992EP-0916049 19920716; 1992WO-EP01616

19920716

ES2098520 T3 19970501 DW1997-24 C11D-017/06 FD: Based

on EP-595946 AP: 1992EP-0916049 19920716

Priority n° : 1991DE-4124701 19910725

Covered countries : 18

Publications count : 7

Cited patents : EP-208534; EP-337330; EP-402112; US3849327;

WO9102047

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA

Inventor(s) : JACOBS J; KUEHNE N; PAWELCZYK H; VOGT G

• **Accession codes :**

Accession N° : 1993-037404 [05]

Sec. Acc. n° CPI : C1993-016921

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: A12-W12A A12-W12B D11-D03 E10-H01D

Derwent Classes : A97 D16 D25 E17

Compound Numbers : 9305-A3601-M

9305-A3601-U 9305-A3602-M 9305-

A3602-U 9305-A3603-M 9305-A3603-U

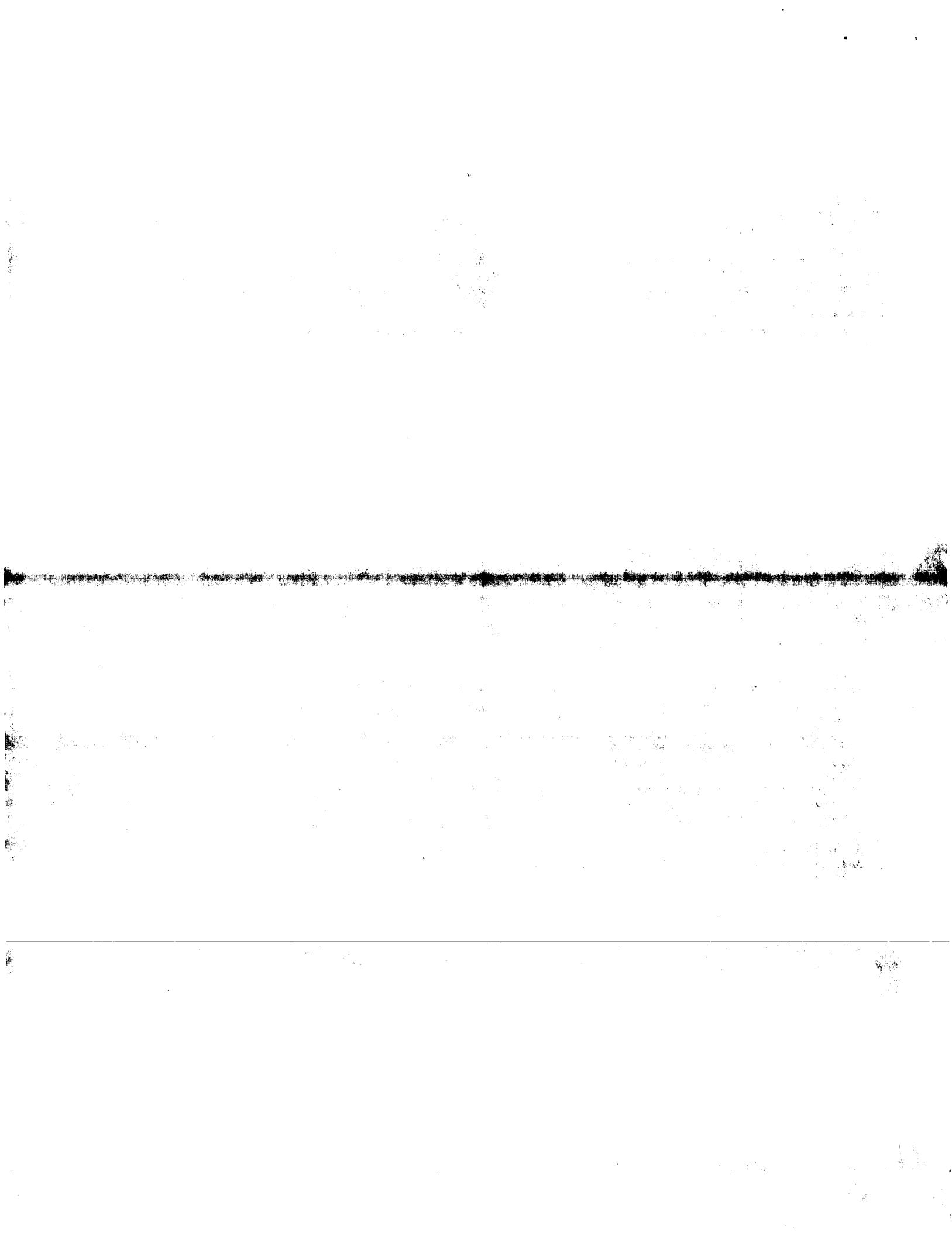
9305-A3604-M 9305-A3604-U

• **Update codes :**

Basic update code : 1993-05

Equiv. update code : 1993-07; 1994-19;

1995-01; 1997-24



PCTWELTOGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C11D 17/06, 11/00, 1/83		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/02176 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Februar 1993 (04.02.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/01616		(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP/Patentabteilung, Postfach 10 11 00 13, D-4000 Düsseldorf 1 (DE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 16. Juli 1992 (16.07.92)		(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, SE).	
(30) Prioritätsdaten: P 41 24 701.9 25. Juli 1991 (25.07.91) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : KÜHNE, Norbert [DE/DE]; Dürerstraße 63, D-5657 Haan (DE). PAWELECZYK, Hubert [DE/DE]; Alt Eller 23, D-4000 Düsseldorf (DE). JACOBS, Jochen [DE/DE]; Teschen-sudberg 50, D-5600 Wuppertal 12 (DE). VOGT, Günther [DE/DE]; Brucknerstraße 13, D-4154 Tönisvorst 2 (DE).			
(54) Title: METHOD OF PRODUCING HIGH-BULK-DENSITY WASHING AGENTS WITH IMPROVED DISSOLVING SPEED			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASCHMITTELN MIT HOHEM SCHÜTTGEWICHT UND VERBESSERTER LÖSEGESCHWINDIGKEIT			
(57) Abstract			
<p>The invention concerns the production of high-bulk-density solid washing and cleaning agents with improved dissolving speed, produced by mixing solid and liquid washing-agent raw materials and, at the same time or subsequently, modifying the form of the particles in the mixture and, if required, drying it. Anionic surfactants, builders and alkalisation agents are added as the solid components, and non-anionic surfactants as the liquid components. To improve the dissolution behaviour and to facilitate mixing, the liquid non-ionic surfactants are used intimately mixed with a structure breaker in the ratio by wt. of non-ionic surfactant: structure-breaker of 10:1 to 1:2. Preferred structure-breakers are poly(ethylene glycol) or poly(propylene glycol) with a relative molecular weight between 200 and 12,000, addition products produced by reacting about 20 to 80 moles of ethylene oxide with 1 mole of an aliphatic alcohol with substantially 8 to 20 carbon atoms, and mixtures thereof.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Feste Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht und verbesserter Lösegeschwindigkeit werden durch Zusammenfügen fester und flüssiger Waschmittelrohstoffe unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung und gewünschtenfalls Trocknung, wobei als feste Bestandteile Anionentside, Buildersubstanzen und Alkalisierungsmittel und als flüssige Bestandteile Niotenside eingesetzt werden, dadurch erhalten, daß man zur Verbesserung des Auflöseverhaltens und zur Erleichterung der Einarbeitung die flüssigen Niotenside in inniger Vermischung mit einem Strukturbrecher in einem Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid : Strukturbrecher von 10 : 1 bis 1 : 2 einsetzt. Bevorzugt eingesetzte Strukturbrecher sind Polyethylen glykol oder Polypropylen glykol mit einer relativen Molekulmasse zwischen 200 und 12 000, Anlagerungsprodukte von etwa 20 bis 80 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines aliphatischen Alkohols mit im wesentlichen 8 bis 20 Kohlenstoffatomen sowie Mischungen aus diesen.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabun	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	CN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TC	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASCHMITTELN MIT HOHEM SCHÜTTGEWICHT UND
VERBESSERTER LÖSEGESCHWINDIGKEIT

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln sowie die nach diesem Verfahren hergestellten Wasch- und Reinigungsmittel, die sich durch eine verbesserte Lösegeschwindigkeit, insbesondere bei niederen Temperaturen, auszeichnen.

Feste Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht, d.h. Mittel mit einem Schüttgewicht oberhalb 500 g/l, weisen oft aufgrund ihrer kompaktierten Form und aus der daraus resultierenden geringeren Oberfläche eine geringere Lösegeschwindigkeit, insbesondere bei niederen Temperaturen um 15 bis 60 °C, auf als Mittel mit einer vergleichbaren Zusammensetzung, die aber ein Schüttgewicht von beispielsweise nur 300 g/l besitzen.

Es ist auch bekannt, daß manche Tenside beim Lösen in Wasser oder beim Verdünnen ihrer Lösungen eine Gelphase bilden.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP 7049 ist bekannt, daß die Viskosität von ethoxylierten Fettalkoholen, die beim Verdünnen mit Wasser Gele bilden, durch den Zusatz von ethoxylierten Alkandiolen verringert werden kann.

Die EP 208 534 beschreibt sprühgetrocknete Granulate mit verbessertem Löseverhalten. Dies wird dadurch erreicht, daß die wäßrige Aufschlämmung, welche sprühgetrocknet wird, Polyacrylat und insbesondere eine Mischung aus Polyacrylat, Polyethylenlyköl und Niotensid enthält.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 91/02047 ist ein Verfahren zur Herstellung verdichteter Granulate bekannt, die in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden. Dabei wird ein homogenes Vorgemisch unter Zusatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels bei hohen Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpreßt. Diese Anmeldung lehrt, daß als Plastifizier- und/oder Gleitmittel Tenside eingesetzt werden können. Dabei

- 2 -

ist es möglich, daß die Plastifizier- und/oder Gleitmittel begrenzte Mengen an Hilfsflüssigkeiten enthalten. Zu diesen Hilfsflüssigkeiten zählen auch höher siedende, gegebenenfalls polyethoxylierte Alkohole, bei Raumtemperatur oder mäßig erhöhten Temperaturen fließfähige Polyalkoxylate und dergleichen. Es wurde jedoch nicht erkannt, daß durch den gezielten Einsatz bestimmter Mengen an Hilfsflüssigkeiten das Auflöseverhalten der verdichteten Granulate positiv beeinflußt werden kann.

Während die verringerte Lösegeschwindigkeit bei der maschinellen Anwendung der Mittel weniger störend ist, werden diese Mittel bei ihrer manuellen Anwendung, beispielsweise bei der Anwendung im Handwaschbecken, vom Verbraucher im allgemeinen nicht akzeptiert.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein festes Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht herzustellen, das übliche Inhaltsstoffe, einschließlich ethoxylierter Alkohole als nichtionische Tenside, enthält und das bei Temperaturen zwischen 15 und 60 °C eine verbesserte Lösegeschwindigkeit aufweist.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Lösegeschwindigkeit von festen Wasch- und Reinigungsmitteln mit hohem Schüttgewicht und üblicher Zusammensetzung dadurch verbessert werden kann, daß die als nichtionischen Tenside eingesetzten flüssigen ethoxylierten Alkohole bei der Herstellung der Mittel in einer bestimmten Form in das Verfahren eingebracht werden.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln mit hohem Schüttgewicht durch Zusammenfügen fester und flüssiger Waschmittelrohstoffe unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung und gewünschtenfalls Trocknung, wobei man als feste Bestandteile Aniontenside, Buildersubstanzen und Alkalisierungsmittel und als flüssige Bestandteile Niotenside einsetzt, und bei dem man zur Verbesserung des Auflöseverhaltens und zur Erleichterung der Einarbeitung die flüssigen Niotenside in inniger Vermischung mit einem Strukturbrecher in einem Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid : Strukturbrecher von 10 : 1 bis 1 : 2 einsetzt.

- 3 -

Die flüssigen nichtionischen Tenside leiten sich vorzugsweise von ethoxylierten Fettalkoholen mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen und durchschnittlich 1 bis 15 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol und insbesondere von primären Alkoholen mit vorzugsweise 9 bis 18 Kohlenstoffatomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol ab, in denen der Alkoholrest linear oder in 2-Stellung methylverzweigt sein kann, beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch lineare Reste aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen bevorzugt, wie zum Beispiel aus Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohol. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeschränkte Homologenverteilung (narrow range ethoxylates, NRE) auf. Insbesondere sind Alkoholethoxylate bevorzugt, die durchschnittlich 2 bis 8 Ethylenoxidgruppen aufweisen. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₉-C₁₁-Oxoalkohol mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Oxoalkohol mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und insbesondere C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 5 EO.

Als Strukturbrecher eignet sich eine Reihe sowohl fester als auch flüssiger Substanzen, die hydrophil, wasserlöslich oder in Wasser dispergierbar sind. Geeignet sind beispielsweise niedere Polyalkylenglykole, die sich von geradkettigen oder verzweigten Glykolen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ableiten, vorzugsweise Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, und eine relative Molekülmasse zwischen 200 und 12 000 aufweisen. Insbesondere sind Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 4 000 bevorzugt, wobei die flüssigen Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse bis 2 000 und insbesondere zwischen 200 und 600 besonders vorteilhafte Eigenschaften aufweisen.

Ebenso sind die Sulfate und insbesondere die Disulfate von niederen Polyalkylenglykolethern und zwar insbesondere des Polyethylenglykols und des 1,2-Polypropylenglykols geeignet. Besonders bevorzugt sind dabei die Sulfate und/oder Disulfate, die sich von Polyethylenglykolen und

- 4 -

Polypropylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse zwischen 600 und 6000 und insbesondere zwischen 1 000 und 4 000 ableiten. Die Disulfate stammen dabei in der Regel von Polyglykolethern, wie sie - bewirkt durch geringe Wasserspuren - bei der Oxalkylierung von alkoholischen Komponenten entstehen können, ab.

Eine weitere Gruppe der geeigneten Strukturbrecher besteht aus den wasserlöslichen Salzen von Mono- und/oder Disulfosuccinaten der niederen Polyalkylenglykolether. Besondere Bedeutung besitzen dabei wiederum die entsprechenden Polyethylenglykolether- und Polypropylenglykolether-Verbindungen, wobei Sulfosuccinate und Disulfosuccinate von Polyglykolethern mit einer relativen Molekülmasse zwischen 600 und 6 000, insbesondere zwischen 1 000 und 4 000, besonders bevorzugt sind.

Für die Verwendung der anionisch modifizierten Polyalkylenglykolether als Strukturbrecher kommen beliebige Salze, vorzugsweise jedoch die Alkali-metallsalze, insbesondere die Natrium- und Kalium-Salze, sowie Ammonium-salze und/oder Salze von organischen Aminen, beispielsweise von Tri-ethanolamin, in Betracht. Die für die praktische Anwendung wichtigsten Salze sind die Natrium- und Kaliumsalze der Sulfate, Disulfate, Sulfo-succinate und Disulfosuccinate von Polyethylenglykol und Polypropylen-glykol.

Vorzugsweise werden auch Mischungen der Polyalkylenglykolether und ihrer anionisch modifizierten Derivate in einem beliebigen Mischungsverhältnis eingesetzt. Insbesondere ist dabei eine Mischung aus Polyalkylenglykolether und den Sulfosuccinaten und/oder Disulfosuccinaten der Polyalkylenglykolether bevorzugt. Geeignet ist aber auch eine Mischung aus Poly-alkylenglykolether und den entsprechenden Sulfaten und/oder Disulfaten und eine Mischung aus Polyalkylenglykolether und den entsprechenden Sulfaten und/oder Disulfaten sowie den entsprechenden Sulfosuccinaten und/oder Sulfodisuccinaten.

Weiterhin sind im Sinne dieser Erfindung geeignete und bevorzugt eingesetzte Strukturbrecher die Anlagerungsprodukte von etwa 20 bis etwa 80 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines aliphatischen Alkohols mit im wesentlichen 8

- 5 -

bis 20 Kohlenstoffatomen, die seit langem bekannt Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmittels darstellen. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 20 bis 60 Mol und insbesondere von 25 bis 45 Mol Ethylenoxid an primäre Alkohole, wie zum Beispiel Kokosfettalkohol oder Talgfettalkohol, an Oleylalkohol, an Oxoalkohole, oder an sekundäre Alkohole mit 8 bis 18 und vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen. Beispiele für besonders bevorzugte Strukturbrecher aus der Gruppe der hochethoxylierten Alkohole sind Talgfettalkohol mit 30 EO und Talgfettalkohol mit 40 EO. Ebenso ist es bevorzugt, Mischungen einzusetzen, die hochethoxylierte Alkohole enthalten, beispielsweise Mischungen aus Talgfettalkohol mit 40 EO und Wasser oder aus Talgfettalkohol mit 40 EO und Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 2 000.

Weitere geeignete Strukturbrecher sind ethoxylierte, vicinale innenständige Alkandiole oder 1,2-Alkandiole mit einer Kohlenstoffkette mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und 4 bis 15 Mol Ethylenoxid pro Mol Diol. Dabei ist es möglich, daß nur eine der beiden OH-Gruppen oder beide OH-Gruppen des Alkandiols ethoxyliert sind.

Weiterhin sind als Strukturbrecher modifizierte nichtionische Tenside mit einer endständigen Säuregruppe geeignet. Hierbei handelt es sich um nichtionische Tenside, insbesondere um Fettalkohole, bei denen eine OH-Gruppe in eine Gruppe mit einer Carboxylgruppe umgewandelt wurde. Zu den nichtionischen Tensiden mit endständiger Säuregruppe gehören somit Ester oder Teilester eines nichtionischen Tensids mit einer Polycarbonsäure oder einem Polycarbonsäureanhydrid. Beispiele für säureterminierte nichtionische Tenside sind die bekannten Polyethercarbonsäuren und Ester beziehungsweise Halbester von C₈-C₁₈-Alkoholen mit Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure oder Citronensäure.

Eine weitere Gruppe geeigneter Strukturbrecher besteht aus Alkylenglykolmonoalkylethern der allgemeinen Formel RO(CH₂CH₂O)_nH, in der R einen Rest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl von 1 bis 8 darstellen. Beispiele für diese Gruppe der Zusatzstoffe sind Ethylenglykolmonoethyl-ether und Diethylenglykolmonobutylether.

Ebenso ist auch Wasser ein prinzipiell geeigneter Strukturbrecher. Der Einsatz von Wasser als Strukturbrecher ist jedoch weniger bevorzugt. So wird in den meisten Fällen angestrebt, den freien Wassergehalt in den Mitteln so gering wie möglich zu halten, um möglichst hohe Wirkstoffkonzentrationen in den Mitteln zu erreichen. Zu diesem Zweck werden häufig wasserfreie Inhaltsstoffe, beispielsweise wasserfreie Soda oder zumindest teilweise entwässerter Zeolith, eingesetzt, die im Stande sind, freies Wasser zu binden. Es ist daher offensichtlich, daß Wasser ein weniger geeigneter Strukturbrecher ist, da die Mittel während der Lagerung aufgrund der eintretenden inneren Trocknung des Mittels an Wasser verarmen, so daß der positive Effekt der verbesserten Lösegeschwindigkeit nach einer Lagerzeit bei der Anwendung nicht mehr oder nicht mehr im vollen Umfang zum Tragen kommt.

Erfindungsgemäß werden die flüssigen Niotenside, insbesondere die ethoxylierten Fettalkohole in inniger Vermischung mit dem Strukturbrecher eingesetzt. Diese innige Vermischung wird dadurch erreicht, daß man entweder eine homogene Lösung oder eine Dispersion aus den erfindungsgemäß eingesetzten flüssigen Niotensiden und den hydrophilen, wasserlöslichen beziehungsweise in Wasser dispergierbaren Strukturbrechern herstellt. Überraschenderweise bewirken die Zusatzstoffe bereits in sehr geringen Mengen, beispielsweise um 8 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus flüssigem Niotensid und Strukturbrecher, die gewünschte Verbesserung der Lösegeschwindigkeit der fertigen Wasch- und Reinigungsmittel, so daß sie vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid : Strukturbrecher von 8 : 1 bis 1 : 1,5 eingesetzt werden.

Diese Lösungen oder Dispersionen aus flüssigem Niotensid und Strukturbrecher können in allen bekannten Verfahren, bei denen Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht, d.h. mit einem Schüttgewicht oberhalb 500 g/l, vorzugsweise oberhalb 600 g/l und insbesondere zwischen 700 und 1 000 g/l, hergestellt werden und die als nichtionische Tenside flüssige ethoxylierte Alkohole nach der erfindungsgemäßen Definition enthalten, eingesetzt werden. Beispiele für derartige bekannte und bevorzugte Verfahren sind Granulierverfahren, in denen entweder die Inhaltsstoffe eines Wasch- und Reinigungsmittels oder ein sprühgetrocknetes Wasch- und

Reinigungsmittel oder eine Mischung aus sprühgetrockneten und nicht sprühgetrockneten Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln in einem schnellaufenden Mischer kompaktiert und gleichzeitig in diesem Mischer oder im Anschluß daran in einer weiteren Vorrichtung, beispielsweise in einer Wirbelschicht, mit der erfindungsgemäß Lösung beziehungsweise Dispersion beaufschlagt wird. Ebenso ist ein Verfahren bevorzugt, bei dem sprühgetrocknete und/oder nicht sprühgetrocknete Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln zusammen mit der erfindungsgemäß eingesetzten Lösung oder Dispersion, die auf einen Träger, insbesondere auf einen zeolithhaltigen Träger, aufgebracht wurde, granuliert wird.

Insbesondere ist jedoch ein Verfahren bevorzugt, das ausführlich in der internationalen Patentanmeldung WO 91/02047 beschrieben wird. Dabei wird ein festes homogenes Vorgemisch unter Zusatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels über Lochformen mit Öffnungsweiten der vorbestimmten Granulatdimension bei hohen Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpreßt. Der Strang wird direkt nach dem Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten. Die Anwendung des hohen Arbeitsdrucks bewirkt die Plastifizierung des Vorgemisches bei der Granulatbildung und stellt die Schneidfähigkeit der frisch extrudierten Stränge sicher. Das Vorgemisch besteht wenigstens anteilsweise aus festen, vorzugsweise feinteiligen üblichen Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln, denen gegebenenfalls flüssige Bestandteile zugemischt sind. Die festen Inhaltsstoffe können durch Sprührocknung gewonnene Turmpulver, aber auch Agglomerate, die jeweils gewählten Mischungsbestandteile als reine Stoffe, die im feinteiligen Zustand miteinander vermischt werden, sowie Mischungen aus diesen sein. Im Anschluß daran werden gegebenenfalls die flüssigen Inhaltsstoffe zugegeben und dann das erfindungsgemäß ausgewählte Plastifizier- und/oder Gleitmittel eingemischt. Als Plastifizier- und/oder Gleitmittel werden wässrige Lösungen von polymeren Polycarboxylaten sowie hochkonzentrierte Anionensidpasten und nichtionische Tenside bevorzugt. Zur ausführlichen Beschreibung der geeigneten Inhaltsstoffe des Vorgemisches und der geeigneten Plastifizier- und/oder Gleitmittel wird auf die Offenbarung der internationalen Patentanmeldung WO 91/02047 verwiesen.

Erfindungsgemäß können die Lösungen oder Dispersionen aus flüssigen Niotensiden und hydrophilen, wasserlöslichen beziehungsweise in Wasser dispergierbaren Strukturbrechern dabei entweder als flüssiger Bestandteil beziehungsweise als Plastifizier- und/oder Gleitmittel zu dem festen Vorgemisch zugegeben werden, oder sie sind ein Bestandteil einer festen Mischungskomponente des Vorgemisches, wobei diese feste Mischungskomponente aus einem Trägerbead besteht, das mit der Lösung oder der Dispersion beaufschlagt wurde. Die Zugabe der erfindungsgemäßen Lösung oder der Dispersion in flüssiger Form, das heißt nicht an ein Trägerbead gebunden, kann an jeder beliebigen Stelle des Verfahrens, zum Beispiel bei der Herstellung des Vorgemisches, aber auch bei der Verarbeitung des plastifizierten Vorgemisches, jedoch vor dem Durchtritt durch die Lochform (Lochdüsenplatte) erfolgen.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Lösungen beziehungsweise Dispersionen bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln durch Extrusion unter hohem Druck eingesetzt, wobei das Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid : Strukturbrecher in den Lösungen oder Dispersionen 10 : 2 bis 1 : 1 und insbesondere 10 : 3 bis 10 : 8 beträgt.

Als Homogenisierzvorrichtung können bevorzugt Kneter beliebiger Ausgestaltung, beispielsweise 2-Schnecken-Kneter gewählt werden. Der intensive Mischungsvorgang kann dabei bereits aus sich heraus zu einer gewünschten Temperatursteigerung führen. Dabei werden mäßig erhöhte Temperaturen von beispielsweise 60 bis 70 °C in der Regel nicht überschritten. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Vorgemisch vorzugsweise kontinuierlich einem 2-Schnecken-Kneter (Extruder) zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudertemperatur temperiert, beispielsweise auf 40 bis 60 °C aufgeheizt sind. Unter der Schereinwirkung der Extruder-Schnecken wird das Vorgemisch bei Drucken von 25 bis 200 bar, vorzugsweise oberhalb 30 bar und insbesondere bei Drucken von 50 bis 180 bar verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise zu kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser in der Lochdüsenplatte und die Strangschnittlänge werden dabei auf die

gewählte Granulatdimension abgestimmt. In dieser Ausführungsform gelingt die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorbestimmbaren Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepaßt sein können. Im allgemeinen werden Teilchendurchmesser bis höchstens 0,8 cm bevorzugt. Wichtige Ausführungsformen sehen hier die Herstellung von einheitlichen Granulaten mit Durchmessern im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis 3 mm vor. Das Länge/Durchmesser-Verhältnis des abgeschlagenen primären Granulats liegt dabei in einer wichtigen Ausführungsform im Bereich von etwa 1 : 1 bis etwa 3 : 1. Weiterhin ist es bevorzugt, das noch plastische, feuchte Primärgranulat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen; dabei werden am Rohgranulat vorliegende Kanten abgerundet, so daß letztlich kugelförmige oder wenigstens annähernd kugelförmige Granulatkörper erhalten werden können. Falls gewünscht oder erforderlich, können in dieser Stufe geringe Mengen an Trockenpulver, beispielsweise Zeolithpulver wie Zeolith NaA-Pulver, mitverwendet werden. Diese Formgebung kann in marktgängigen Rondiergeräten, beispielsweise in Rondiergeräten mit rotierender Bodenscheibe, erfolgen. Vorzugsweise werden die Granulate dann einem Trocknungsschritt, beispielsweise einem Wirbelschichttrockner, zugeführt. Überraschenderweise wurde nun festgestellt, daß extrudierte Granulate, welche Peroxyverbindungen als Bleichmittel, beispielweise Perborat - Monohydrat, enthalten, bei Zulufttemperaturen zwischen 80 und 150 °C ohne Verlust an Aktivsauerstoff getrocknet werden können. Der Gehalt der getrockneten Granulate an freiem Wasser beträgt vorzugsweise bis etwa 3 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,1 bis 1 Gew.-%. Wahlweise ist es auch möglich, den Trocknungsschritt im direkten Anschluß an die Extrusion des Primärgranulats und damit zeitlich vor einer gewünschtenfalls vorgenommenen abschließenden Formgebung in einem Rondiergerät durchzuführen.

Zur Erreichung eines erhöhten Schüttgewichts ist es von Vorteil, die getrockneten Granulate gegebenenfalls noch einmal mit feinteiligen Trockenpulvern abzupudern. Beispiele für derartige Trockenpulver sind wieder Zeolith-NaA-Pulver, aber auch gefällte oder pyrogene Kieselsäure, wie sie beispielsweise als Aerosil (R) oder Sipernat (R) (Produkte der Firma Degussa) im Handel erhältlich sind. Bevorzugt sind hierbei auch hoch-

- 10 -

konzentrierte, mindestens 90 Gew.-%ige Fettalkoholsulfat-Pulver, die im wesentlichen, das heißt zu mindestens 90 % aus Teilchen mit einer Teilchengröße kleiner als 100 μm bestehen. Insbesondere sind Mischungen aus Zeolith und Fettalkoholsulfat-Pulver bevorzugt.

In einer weiteren Ausführungsform werden feste Wasch- und Reinigungsmittel beansprucht, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden. Diese Wasch- und Reinigungsmittel zeigen eine verbesserte Lösegeschwindigkeit bei Temperaturen zwischen 15 und 60 °C und insbesondere zwischen 20 und 45 °C. Insbesondere werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Waschmittel bevorzugt, die 20 bis 45 Gew.-% Tenside enthalten.

Als anionische Tenside eignen sich dabei beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate. Als Tenside vom Sulfonattyp kommen Alkylbenzolsulfonate ($\text{C}_9\text{-C}_{15}\text{-Alkyl}$), Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxylalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Monoolefinen mit end- und innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigen Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Dialkansulfonate, die aus $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation beziehungsweise durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind, sowie insbesondere die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α -sulfonierte Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, insbesondere aus Fettalkoholen, zum Beispiel Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol, oder den $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ -Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte $\text{C}_9\text{-C}_{11}$ -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid sind geeignet. Ebenso eignen sich sulfatierte Fettsäuremonoglyceride.

Ferner sind zum Beispiel Seifen aus natürlichen oder synthetischen, vorzugsweise gesättigten Fettsäuren brauchbar. Geeignet sind insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren abgeleitete Seifengemische. Bevorzugt sind solche, die zu 50 bis 100 % aus gesättigten C₁₂-C₁₈-Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 % aus Ölsäureseifen zusammengesetzt sind.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin vorliegen. Der Gehalt erfindungsgemäßer Waschmittel an anionischen Tensiden beziehungsweise an anionischen Tensidgemischen beträgt vorzugsweise 5 bis 40, insbesondere 8 bis 35 Gew.-%. Dabei ist es besonders vorteilhaft, wenn der Gehalt der Mittel an Sulfonaten und/oder Sulfaten 10 bis 35 Gew.-%, insbesondere 15 bis 30 Gew.-%, und der Gehalt an Seife bis zu 8 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, beträgt.

Die Aniontenside können dabei in fester, beispielsweise in sprühgetrockneter oder granulierter Form, oder in flüssiger bis pastöser Form eingesetzt werden. So ist es bevorzugt, die als Plastifizier- und/oder Gleitmittel eingesetzten Aniontenside in Form einer wässrigen Tensidpaste in das Verfahren einzubringen.

Der Gehalt der Mittel an erfindungsgemäß als nichtionische Tenside eingesetzten ethoxylierten Alkoholen beträgt vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 bis 10 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an den erfindungsgemäß eingesetzten Strukturbrechern ergibt sich daraus zwangsläufig. Vorzugsweise enthalten die Mittel bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 1 bis 3 Gew.-%, an Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 1 500.

Das Gewichtsverhältnis Aniontensid : nichtionischem Tensid beträgt vorzugsweise mindestens 1 : 1 und insbesondere 1 : 1 bis 6 : 1, beispielsweise 2 : 1 bis 6 : 1.

Zusätzlich können als nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel R-O-(G)_x, in der R einen primären geradkettigen oder in

- 12 -

2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet, G ein Symbol ist, das für eine Glykose-Einheit mit 5 oder 6 C-Atomen steht, und der Oligomerisierungsgrad x zwischen 1 und 10, vorzugsweise zwischen 1 und 2 liegt und insbesondere deutlich kleiner als 1,4 ist, beispielsweise in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, eingesetzt werden.

Als organische und anorganische Gerüstsubstanzen eignen sich schwach sauer, neutral oder alkalisch reagierende lösliche und/oder unlösliche Komponenten, die Calciumionen auszufällen oder komplex zu binden vermögen. Geeignete und insbesondere ökologisch unbedenkliche Buildersubstanzen, wie feinkristalline, synthetische wasserhaltige Zeolithe vom Typ NaA, die ein Calciumbindenvermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g (gemäß den Angaben in DE 24 12 837) aufweisen, finden eine bevorzugte Verwendung. Ihre mittlere Teilchengröße liegt üblicherweise im Bereich von 1 bis 10 μ m (Meßmethode: Coulter Counter, Volumenverteilung). Der Gehalt der Mittel an Zeolith beträgt im allgemeinen bis 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-% und insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Substanz. Zeolith NaA fällt bei seiner Herstellung als wasserhaltiger Slurry (masterbatch) an, der nach heute üblichen Verfahren der Herstellung von Textilwaschmitteln einer Trocknung, insbesondere der Sprühtröcknung unterworfen wird. Dabei ist es möglich, den Zeolith oder wenigstens Zeolithanteile in Form des nicht getrockneten masterbatch oder eines nur anteilsweise getrockneten masterbatch einzusetzen.

Als weitere Builderbestandteile, die insbesondere zusammen mit den Zeolithen eingesetzt werden können, kommen (co-)polymere Polycarboxylate in Betracht, wie Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymeren der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50 % bis 10 % Maleinsäure. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1 000 und 100 000, die der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymeren der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinyletheren, wie Vinylmethylethern, in denen der Anteil

der Säure mindestens 50 % beträgt. Brauchbar sind ferner Polyacetalcarbonsäuren, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften 4,144,226 und 4,146,495 beschrieben sind sowie polymere Säuren, die durch Polymerisation von Acrolein und anschließende Disproportionierung mittels Alkalien erhalten werden und aus Acrylsäureeinheiten und Vinylalkoholeinheiten beziehungsweise Acroleineinheiten aufgebaut sind. Die (co-)polymeren Polycarboxylate werden in fester Form oder in flüssiger Form, d.h. in Form einer wäßrigen Lösung, vorzugsweise in Form einer 30 bis 55 Gew.-%igen wäßrigen Lösung, in das Verfahren eingebracht. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% und insbesondere 2 bis 8 Gew.-%.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure und Nitrilotriacetat (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist.

Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Alkalisierungsmittel wie Bicarbonate, Carbonate oder Silikate; insbesondere werden Alkalicarbonat und Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 1 bis 1 : 4,0, eingesetzt. Die Alkalisierungsmittel werden vorzugsweise in fester Form in das Verfahren eingebracht. Es ist jedoch auch möglich, die Alkalisierungsmittel wenigstens anteilsweise in Form einer wäßrigen Lösung, z.B. in Form einer wäßrigen Alkalisilikatlösung oder einer Mischung aus festem Alkalicarbonat und einer Alkalisilikatlösung einzusetzen. Der Gehalt der Mittel an Natriumcarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 5 und 15 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%.

Zu den sonstigen Waschmittelbestandteilen zählen Vergrauungsinhibitoren (Schmutzträger), Schauminhibitoren, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, optische Aufheller, Enzyme, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe sowie Neutralsalze.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperborat-monohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxaphthalate, Diperazelainsäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafte Weise Perboratmonohydrat eingesetzt wird.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit H_2O_2 organische Persäuren bildende N-Acyl- beziehungsweise O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, wie N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivator liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, wie beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die oben genannten Stärkeprodukte verwenden, zum Beispiel abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Vorzugsweise werden Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische sowie Polyvinylpyrrolidon, insbesondere in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, eingesetzt.

Das Schäumvermögen der Tenside lässt sich durch Kombination geeigneter Tensidtypen steigern oder verringern; eine Verringerung lässt sich ebenfalls durch Zusätze nichttensidartiger organischer Substanzen erreichen. Ein verringertes Schäumvermögen, das beim Arbeiten in Maschinen erwünscht ist, erreicht man vielfach durch Kombination verschiedener Tensidtypen, zum Beispiel von Sulfaten und/oder Sulfonaten mit nichtionischen Tensiden und/oder mit Seifen. Bei Seifen steigt die schaumdämpfende Wirkung mit dem Sättigungsgrad und der C-Zahl des Fettsäureesters an. Als schauminhibitierende Seifen eignen sich daher solche Seifen natürlicher und synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure. Auch von C₁₂-C₂₀-Alkylaminen und C₂-C₆-Dicarbonsäuren abgeleitete Bisacylamide sind brauchbar. Mit Vorteil werden auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikonen und Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden oder werden dem Plastifizier- und/oder Gleitmittel zugemischt.

Die Waschmittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morphinoligruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryl-di-phenyls anwesend sein; zum Beispiel die Verbindung 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyl. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden einheitlich weiße Granulate erhalten, wenn die Mittel außer den üblichen optischen Aufhellern in üblichen Mengen, beispielsweise zwischen 0,1 und 0,5, vorzugsweise um 0,1 bis 0,3 Gew.-%, auch geringe Mengen,

- 16 -

beispielsweise 10^{-6} bis 10^{-3} Gew.-%, vorzugsweise um 10^{-5} Gew.-%, eines blauen Farbstoffs enthält. Ein besonders bevorzugter Farbstoff ist Tinolux (R) (Produktnname der Ciba-Geigy).

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen und Amylasen beziehungsweise deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus latus* gewonnen werden, eingesetzt. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Als Stabilisatoren insbesondere für Perverbindungen und Enzyme kommen die Salze von Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) in Betracht.

Die Wasch- und Reinigungsmittel können einheitlich aus Extrudaten hergestellt werden, welche die obengenannten Inhaltsstoffe aufweisen. Die Mittel können jedoch auch aus einem Gemisch mehrerer verschiedener Granulate erhalten werden, von denen die erfindungsgemäßen Extrudate den Hauptbestandteil bilden. So können beispielsweise der Bleichaktivator, die Enzyme sowie Farb- und Duftstoffe nachträglich zu den Extrudaten zugemischt werden. Dabei ist es bevorzugt, den Bleichaktivator und die Enzyme jeweils in kompakter granularer Form, beispielsweise als jeweils separat hergestellte Extrudate, die mittels eines Kneters der oben beschriebenen Ausgestaltung oder über eine Pelletpresse erhalten werden, einzusetzen.

BeispieleBeispiel 1

In einem Chargenmischer (20 Liter), der mit einem Messerkopf-Zerkleinerer (Zerhacker) ausgerüstet war, wurde ein festes Vorgemisch aus 2 000 g C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonat-Natriumsalz-Pulver (90 Gew.-% Aktivsubstanz), 2 250 g C₁₂-C₁₈-Fettalkoholsulfat-Pulver (91 Gew.-% Aktivsubstanz), 200 g C₁₂-C₁₈-Natriumfettsäureseife, 3 700 g Wessalith P(R) (Zeolith NaA; Handelsprodukt der Firma Degussa, Bundesrepublik Deutschland), 650 g wasserfreies Natriumcarbonat, 880 g Sokalan CP5(R)-Pulver (Copolymer aus Acrylsäure und Maleinsäure, 95 Gew.-% Aktivsubstanz; Handelsprodukt der Firma BASF, Bundesrepublik Deutschland), 1 650 g eines Schauminhibitorkonzentrats, enthaltend 8 Gew.-% Silikonöl und 58 Gew.-% Natriumsulfat sowie 20 Gew.-% Wasserglas als anorganische Träger, sowie 2 100 g Natriumperborat-Monohydrat vorgelegt und bei laufenden Mischwerkzeugen mit einer Mischung aus 330 g C₁₂-C₁₈-Fettalkohol mit 5 EO, 200 g Talgfettalkohol mit 5 EO und 250 g Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 400 versetzt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 780 g einer 35 Gew.-%igen wässrigen Natriumsilikatlösung (Na₂O : SiO₂ 1 : 3,0) und 165 g einer 30 Gew.-%igen wässrigen Lösung des 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure-tetranatriumsalzes. Die Mischung wurde 2 Minuten homogenisiert und im Anschluß daran einem 2-Schnecken-Extruder zugeführt, dessen Gehäuse einschließlich des Extruder-Granulierkopfes auf 45 °C temperiert war. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wurde das Vorgemisch plastifiziert und anschließend bei einem Druck von 120 bar durch die Extruderkopf-Lochdüsenplatte zu feinen Strängen mit einem Durchmesser von 1,2 mm extrudiert, die nach dem Düsenaustritt mittels eines Abschlagmessers zu angenähert kugelförmigen Granulaten zerkleinert wurden (Länge/Durchmesser-Verhältnis etwa 1, Heißabschlag). Das anfallende warme Granulat wurde 1 Minute in einem marktgängigen Rondiergerät vom Typ Marumerizer verrundet und anschließend bei einer Zulufttemperatur von 120 °C in einem Wirbelschichttrockner getrocknet. Das staubarme Produkt wurde durch ein Sieb mit der Maschenweite 1,6 mm abgesiebt. Der Anteil oberhalb 1,6 mm lag unter 3 %. Das erhaltene Granulat besaß ein Schüttgewicht von 820 g/l.

Die Lösegeschwindigkeit der Granulate wurde nach der Methode der Leitfähigkeitsmessung bestimmt:

In ein 1 Liter-Glasgefäß wurden 500 g demineralisiertes Wasser (20 °C) eingefüllt, der Propellerrührer mit einer Drehzahl von 900 Umdrehungen pro Minute eingeschaltet und die Leitfähigkeitsmeßzelle eingetaucht. Danach wurden 5 g des Waschmittelgranulats zugegeben. Die Änderung der Leitfähigkeit wurde über einen Schreiber festgehalten. Die Messung erfolgte so lange, bis kein Anstieg der Leitfähigkeit mehr feststellbar war. Die Zeit bis zum Erreichen der Leitfähigkeitskonstanz ist die Lösezeit des gesamten Granulats (100 %). Die Lösezeit bei 90%iger Auflösung wurde rechnerisch ermittelt.

Die Lösezeit des erfindungsgemäßen Granulats betrug bei 20 °C und 90%iger Auflösung 2,20 Minuten.

Vergleichsbeispiel 1

Es wurde ein Vorgemisch derselben Zusammensetzung wie im erfindungsgemäßen Beispiel hergestellt, wobei jedoch die ethoxylierten Alkohole und das Polyethylenglykol nicht in einer Mischung, sondern separat nacheinander zugegeben wurden.

Das Vorgemisch wurde wie im erfindungsgemäßen Beispiel extrudiert, geschnitten, verrundet, getrocknet und gesiebt. Das Schüttgewicht der Granulate V1 betrug etwa 820 g/l.

Die Lösezeit der Granulate V1 bei 20 °C und 90%iger Auflösung betrug 3,77 Minuten.

Vergleichsbeispiel 2

Es wurde wie im erfindungsgemäßen Beispiel ein Vorgemisch hergestellt, das die gleichen Bestandteile in denselben Mengen wie im erfindungsgemäßen Beispiel enthielt, mit der Ausnahme, daß auf den Zusatzstoff Polyethylenglykol verzichtet wurde. Das Vorgemisch wurde wie im erfindungsgemäßen

- 19 -

Beispiel extrudiert, geschnitten, verrundet, getrocknet und gesiebt. Das Schüttgewicht der Granulate V2 betrug etwa 820 g/l.

Die Lösezeit der Granulate V2 betrug bei 20 °C und 90%iger Auflösung 3,85 Minuten.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln mit hohem Schüttgewicht durch Zusammenfügen fester und flüssiger Waschmittelrohstoffe unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung und gewünschtenfalls Trocknung, wobei man als feste Bestandteile Aniontenside, Buildersubstanzen und Alkalisierungsmittel und als flüssige Bestandteile Niotenside einsetzt, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Verbesserung des Auflöseverhaltens und zur Erleichterung der Einarbeitung die flüssigen Niotenside in inniger Vermischung mit einem Strukturbrecher in einem Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid : Strukturbrecher 10 : 1 bis 1 : 2 einsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Strukturbrecher Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, Sulfate und/oder Disulfate von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, Sulfosuccinate und/oder Disulfosuccinate von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol oder Mischungen aus diesen eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Strukturbrecher ethoxylierte C₈-C₁₈-Fettalkohole mit 20 bis 45 EO, vorzugsweise Talgfettalkohole mit 30 und 40 EO eingesetzt werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als flüssige nichtionische Tenside ethoxylierte aliphatische Alkohole mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen und durchschnittlich 1 bis 15 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol eingesetzt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid : Strukturbrecher 8 : 1 bis 1 : 1,5 beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man eine innige Vermischung aus ethoxyliertem Alkohol und Strukturbrecher in einem

- 21 -

Gewichtsverhältnis ethoxylierter Alkohol : Strukturbrecher von 10 : 2 bis 1 : 1, vorzugsweise 10 : 3 bis 10 : 8 einsetzt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aniontenside in fester oder flüssiger bis pastöser Form einsetzt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Tenside in Mengen von 20 bis 45 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, einsetzt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 35 Gew.-% Aniontenside und 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% Niotenside, jeweils bezogen auf das Mittel, einsetzt, wobei das Gewichtsverhältnis Aniontensid : Niotensid vorzugsweise mindestens 1 : 1 und insbesondere 1 : 1 bis 6 : 1 beträgt.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, an Seife einsetzt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Bestandteile ein optischer Aufheller und ein blauer Farbstoff eingesetzt werden.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere feste Bestandteile Bleichmittel, vorzugsweise Perborat-monohydrat in Mengen von 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, einsetzt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere Bestandteile (co-)polymere Polycarboxylate in fester oder flüssiger Form einsetzt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet,

daß man das Zusammenfügen und Formgeben nach einem Verfahren durchführt, bei dem ein festes homogenes Vorgemisch unter Zusatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels über Lochformen mit Öffnungsweiten der vorbestimmten Granulatdimension bei hohen Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpreßt und der Strang direkt nach dem Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Bleichaktivator, die Enzyme sowie Farb- und Duftstoffe nachträglich zu den Extrudaten zugemischt werden.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Bleichaktivator und die Enzyme in kompakter Form als jeweils separat hergestellte Extrudate, die mittels eines Kneters oder über eine Pelletpresse erhalten werden, eingesetzt werden.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man das Zusammenfügen und Formgeben nach einem Verfahren durchführt, bei dem entweder die Inhaltsstoffe eines Wasch- und Reinigungsmittels oder ein sprühgetrocknetes Wasch- und Reinigungsmittel oder eine Mischung aus sprühgetrockneten und nicht sprühgetrockneten Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln in einem schnelllaufenden Mischer kompaktiert und gleichzeitig in diesem Mischer oder im Anschluß daran in einer weiteren Vorrichtung mit der innigen Vermischung aus flüssigem Niotensid und Strukturbrecher beaufschlagt wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man das Zusammenfügen und Formgeben nach einem Verfahren durchführt, bei dem sprühgetrocknete und/oder nicht sprühgetrocknete Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln zusammen mit der Lösung oder Dispersion aus flüssigem Niotensid und Strukturbrecher, die auf einen Träger, vorzugsweise auf einen zeolithhaltigen Träger, aufgebracht wurde, granuliert werden.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet,

- 23 -

daß man ein Schüttgewicht der Wasch- und Reinigungsmittel zwischen 600 und 1000 g/l einstellt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/01616

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. 5: C11D 17/06; C11D 11/00; C11D 1/83

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. 5: C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO, A, 9 102 047 (HENKEL) 21 February 1991 cited in the application see the whole document -----	1-19
A	EP, A, 0 337 330 (HENKEL) 18 October 1989 see page 3, line 3 - page 5, line 16 claim 1; example -----	1,4,7-9, 11-13, 17-19
A	EP, A, 0 208 534 (PROCTER & GAMBLE) 14 January 1987 cited in the application see page 3, line 15 - page 4, line 13; claims 1,3,7 -----	1,2,4,9, 13,17
		-/-

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 05 JANUARY 1993 (05.01.93)	Date of mailing of the international search report 11 JANUARY 1993 (11.01.93)
Name and mailing address of the ISA/ EUROPEAN PATENT OFFICE	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/01616

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A, 0 402 112 (PROCTER & GAMBLE) 12 December 1990 see claim 1 -----	1,2,4, 7-9
A	US, A, 3 849 327 (W.A. DISALVO ET AL.) 19 November 1974 see column 9, line 58 - column 10, line 5; example 5 -----	1,9,10, 17,19

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9201616
SA 62295

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 05/01/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9102047	21-02-91	DE-A-	3926253	14-02-91
		DE-A-	4010533	10-10-91
		EP-A-	0486592	27-05-92
		WO-A-	9115567	17-10-91
EP-A-0337330	18-10-89	DE-A-	3812530	26-10-89
		JP-A-	1311200	15-12-89
		US-A-	5149455	22-09-92
EP-A-0208534	14-01-87	CA-A-	1293421	24-12-91
EP-A-0402112	12-12-90	AU-A-	5696590	13-12-90
		CA-A-	2017922	09-12-90
		CN-A-	1048408	09-01-91
		JP-A-	3072600	27-03-91
		US-A-	5152932	06-10-92
US-A-3849327	19-11-74	US-A-	4006110	01-02-77

I. KLASSEFAZIEN DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC
Int.Kl. 5 C11D17/06; C11D11/00; C11D1/83

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierte Mindestpräzisierung⁷

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.Kl. 5	C11D

Recherchierte nicht zum Mindestpräzisierung gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹

Art. ¹⁰	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	WO,A,9 102 047 (HENKEL) 21. Februar 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-19
A	EP,A,0 337 330 (HENKEL) 18. Oktober 1989 siehe Seite 3, Zeile 3 - Seite 5, Zeile 16; Anspruch 1; Beispiele ---	1,4,7-9, 11-13, 17-19
A	EP,A,0 208 534 (PROCTER & GAMBLE) 14. Januar 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 15 - Seite 4, Zeile 13; Ansprüche 1,3,7 ---	1,2,4,9, 13,17
		-/-

⁶ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:

- ^{"A"} Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- ^{"E"} älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- ^{"L"} Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- ^{"O"} Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- ^{"P"} Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- ^{"T"} Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- ^{"X"} Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- ^{"Y"} Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- ^{"A"} Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

05. JANUAR 1993

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11. 01. 93

Internationale Recherchenbehörde

EUROPAISCHES PATENTAMT

Unterschrift des bevoilichtigten Bediensteten

GRITTERN A.G.

III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art ^a	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 402 112 (PROCTER & GAMBLE) 12. Dezember 1990 siehe Anspruch 1	1,2,4, 7-9
A	US,A,3 849 327 (W.A. DISALVO ET AL.) 19. November 1974 siehe Spalte 9, Zeile 58 - Spalte 10, Zeile 5; Beispiel 5	1,9,10, 17,19

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9201616
SA 62295

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

05/01/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO-A-9102047	21-02-91	DE-A-	3926253	14-02-91
		DE-A-	4010533	10-10-91
		EP-A-	0486592	27-05-92
		WO-A-	9115567	17-10-91
EP-A-0337330	18-10-89	DE-A-	3812530	26-10-89
		JP-A-	1311200	15-12-89
		US-A-	5149455	22-09-92
EP-A-0208534	14-01-87	CA-A-	1293421	24-12-91
EP-A-0402112	12-12-90	AU-A-	5696590	13-12-90
		CA-A-	2017922	09-12-90
		CN-A-	1048408	09-01-91
		JP-A-	3072600	27-03-91
		US-A-	5152932	06-10-92
US-A-3849327	19-11-74	US-A-	4006110	01-02-77

THIS PAGE BLANK (USPTO)
